

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-95523

(P2000-95523A)

(43) 公開日 平成12年4月4日(2000.4.4)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 1 G 51/00

識別記号

F I

C 0 1 G 51/00

テーマコード(参考)

C 4 G 0 4 8

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-272358

(22) 出願日 平成10年9月25日(1998.9.25)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 寺岡 努

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 平井 敏雄

宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号
東北大学金属材料研究所内

(74) 代理人 100094466

弁理士 友松 英爾 (外1名)

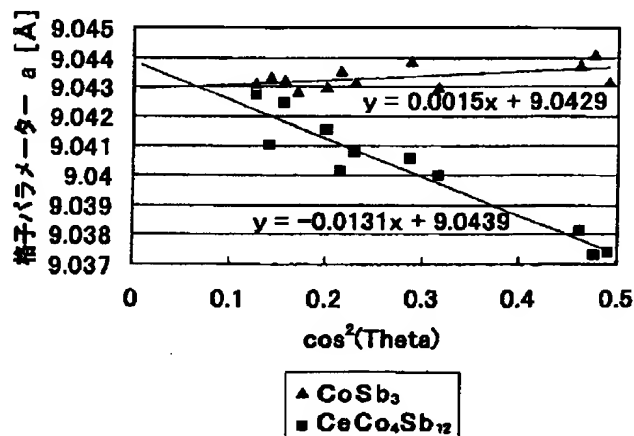
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィールドスクッテルダイト構造を有するC o S b₃基化合物、および該化合物を含有する熱電変換材料

(57) 【要約】

【課題】 熱電材料における従来材料の持つ問題点、すなわち熱伝導率が高く熱電性能が実用的でない点と原料資源の供給上の問題点を解決し、原料資源が豊富な材料を使用して低コストプロセスにより、熱伝導率を低減した優れた熱電性能を示す熱電変換材料、なかでも、熱電性能が優れ、かつ低コストの熱電変換材料であるスクッテルダイト型結晶構造をもつC o S b₃基材料の提供。

【解決手段】 スクッテルダイト型結晶構造を持つC o S b₃基化合物の空格子に元素を充填したフィールドスクッテルダイト構造を有するC o S b₃基化合物において、前記充填元素が該元素のハロゲン化合物、C o 元素、S b 元素、C o 元素および/またはS b 元素の置換元素の固相反応法によってC o S b₃基化合物の空格子に充填されたものであることを特徴とするフィールドスクッテルダイト構造を有するC o S b₃基化合物。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 スクッテルダイト型結晶構造を持つC o S b₃基化合物の空格子に元素を充填したフィルドスクッテルダイト構造を有するC o S b₃基化合物において、前記充填元素が該元素のハロゲン化合物、C o 元素、S b 元素、C o 元素および／またはS b 元素の置換元素の固相反応法によってC o S b₃基化合物の空格子に充填されたものであることを特徴とするフィルドスクッテルダイト構造を有するC o S b₃基化合物。

【請求項2】 スクッテルダイト型結晶構造を持つC o S b₃基化合物の空格子に元素を充填したフィルドスクッテルダイト構造を有するC o S b₃基化合物において、前記充填元素が該元素のハロゲン化合物、C o 元素、およびS b 元素の固相反応法によってC o S b₃基化合物の空格子に充填されたものであることを特徴とするフィルドスクッテルダイト構造を有するC o S b₃基化合物。

【請求項3】 前記ハロゲン化合物が、塩化セリウムまたはその水和物C e C l₃・n H₂O、塩化ランタンまたはその水和物L a C l₃・n H₂O、塩化バリウムまたはその水和物B a C l₂・n H₂O、塩化イットリウムまたはその水和物Y C l₃・n H₂O、塩化ジルコニウムまたはその水和物Z r C l₄・n H₂O、および塩化ストロンチウムまたはその水和物S r C l₂・n H₂Oよりなる群から選ばれた少なくとも1種のハロゲン化合物またはその水和物である請求項1または2記載のC o S b₃基化合物。

【請求項4】 スクッテルダイト型結晶構造を持つC o S b₃基化合物の空格子に元素を充填したフィルドスクッテルダイト構造を有するC o S b₃基化合物の製造方法において、該製造方法が前記充填元素のハロゲン化合物、C o 元素、S b 元素、C o 元素および／またはS b 元素の置換元素の固相反応法であることを特徴とする請求項1または3記載のフィルドスクッテルダイト型結晶構造を有するC o S b₃基化合物の製造方法。

【請求項5】 スクッテルダイト型結晶構造を持つC o S b₃基化合物の空格子に元素を充填したフィルドスクッテルダイト構造を有するC o S b₃基化合物の製造方法において、該製造方法が前記充填元素のハロゲン化合物、C o 元素、およびS b 元素の固相反応法であることを特徴とする請求項2または3記載のフィルドスクッテルダイト型結晶構造を有するC o S b₃基化合物の製造方法。

【請求項6】 固相反応法の反応材料の酸化を防いで行なう請求項4または5記載のフィルドスクッテルダイト構造を有するC o S b₃基化合物の製造方法。

【請求項7】 請求項1、2または3記載のC o S b₃基化合物を含有することを特徴とする熱電変換材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はゼーベック効果およびペルチェ効果による熱電気直接変換のための熱電変換材料に関する。

【0002】

【従来技術】ゼーベック効果およびペルチェ効果による熱電気直接変換の目的で現在利用されている熱電変換材料の基本的必要条件としては、(1)材料の性能指数Z ($Z = S^2 \sigma / \kappa$ 、ここでSは熱電能V/K、 σ は電気伝導率が $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 、 κ は熱伝導率W/cmK)が広い動作温度領域において大きな値をもつこと)、(2)材料が資源的に豊富であり材料の製造が容易である、こと等が挙げられる。

【0003】現在、熱電変換材料の主要な材料は、B i₂T e₃を母体とした3元系化合物である。一般には、p型材料にはB i₂T e₃とS b₂T e₃との化合物を、またn型材料にはB i₂T e₃とB i₂S b₃との化合物が用いられている。これらの材料の熱電変換系の性能指数Zの大きさは、p型、n型ともに室温で $2.3 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ である。この値は、既存の熱電変換材料の中では最も高く、すでに、熱電冷却および熱電発電用材料として実用化されている。

【0004】しかし、上述のB i₂T e₃系材料は原料になるT eの地球上の埋蔵量が非常に少なく、資源的に供給上の困難がある。また、性能指数Zの温度変化が大きく、室温以外での温度領域ではZの値は小さく、工業的には、B i₂T e₃系材料と同等の性能指数、あるいはそれ以上で資源が豊富な材料が望まれている。

【0005】最近、新規な熱電変換材料として注目を浴びているスクッテルダイト型結晶構造を持つC o S b₃化合物の熱電特性データは、L. D. D u d k i nによってS o v i e t P h y s S o l i d S t a t e ; V o . 1, p 1 2 6 - 1 a 3, 1 9 5 9に報告されている。しかし、実用的な熱電変換材料として使用するには、熱伝導率の低減が必要とされていた。

【0006】この材料系での熱伝導率の低減の試みとして、稀土類元素を充填するフィルドスクッテルダイト構造の化合物が合成され、B. C. S a l e s等によって、S i e n c e V o . 1, 2 7 2, 1 3 2 5 - 1 3 2 8, 1 9 9 6に報告されている。

【0007】このフィルドスクッテルダイト構造は、スクッテルダイト構造が立方晶系空間群I m 3に属し、単位格子内に8つのT X₈八面体が頂点共有で連結した構造であり、頂点共有により生じた隙が空格子位置となっていることに着目したものである。この空格子サイトは比較的大きく、熱伝導率の低減のため、稀土類元素を充填した構造がフィルドスクッテルダイト構造である。元素を充填することにより、充填元素イオン、例えばC e、L aイオン等のr a t t l i n g効果によって、充填前のC o S b₃に比較して熱伝導率を低減することが可能になる。

【0008】従来、フィルドスクッテルダイト構造の化合物の合成法としては、B. C. Sales等によるScience Vol. 272、1325-1328、1996等により、以下のように処理されていた。

【0009】原料元素である希土類元素は電氣的に表面処理した99.99%純度のロッドを用い、酸化しないようにHeードライボックス中でカーボンコートした石英管中に真空封入した後、1000~1100℃で24~48時間かけて熔融していた。つまり、金属粉末あるいは金属インゴットを原料とする固相反応法や溶解法が用いられていた。このとき、金属粉末が酸化しやすいため上記のように取り扱いにくい上に酸素の混入が問題とされていた。また、電氣的に表面処理した99.99%純度のロッドは材料単価が高く、その取り扱いも注意が必要となる。そのため、熱電変換材料としては、 $CeFe_{4-x}Co_xSb_{12}$ と $LaFe_{4-x}Co_xSb_{12}$ の2例が報告されているのみである。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、熱電材料における従来材料の持つ問題点、すなわち熱伝導率が高く熱電性能が実用的でない点と原料資源の供給上の問題点を解決し、原料資源が豊富な材料を使用して低コストプロセスにより、熱伝導率を低減した優れた熱電性能を示す熱電変換材料、なかでも、熱電性能が優れ、かつ低コストの熱電変換材料であるスクッテルダイト型結晶構造をもつ $CoSb_3$ 基材料を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、スクッテルダイト型結晶構造を持つ $CoSb_3$ 基化合物の空格子に元素を充填したフィルドスクッテルダイト構造を有する $CoSb_3$ 基化合物において、前記充填元素が該元素のハロゲン化合物、Co元素、Sb元素、Co元素および/またはSb元素の置換元素の固相反応法、あるいは前記充填元素が該元素のハロゲン化合物、Co元素、およびSb元素の固相反応法によって、 $CoSb_3$ 基化合物の空格子に充填されたものであることを特徴とするフィルドスクッテルダイト構造を有する $CoSb_3$ 基化合物およびその製造法を提供することにより、前記課題を解決することができた。

【0012】すなわち、前記充填元素の原料として、該充填元素のハロゲン化合物を用いた固相反応より製造された本発明のフィルドスクッテルダイト構造を有する $CoSb_3$ 基化合物は、従来と同等な特性を有するフィルドスクッテルダイト型熱電材料であり、また、本発明で使用するハロゲン化合物は、材料単価も安く、また、その取り扱いも簡単となる。さらに従来法のように、石英真空中への真空封入処理やその際に必要となるHeードライボックス等を必要としないので、その製造プロセスは、低コストプロセスである。

【0013】また、本発明のフィルドスクッテルダイト構造を有する $CoSb_3$ 基化合物は、充填元素として、希土類元素だけでなくBa、Sr、Y、Zr等の各種元素の充填も可能である。

【0014】本発明で使用するハロゲン化合物としては、例えば塩化セリウムまたはその水和物 $CeCl_3 \cdot nH_2O$ 、塩化ランタンまたはその水和物 $LaCl_3 \cdot nH_2O$ 、塩化バリウムまたはその水和物 $BaCl_2 \cdot nH_2O$ 、塩化イットリウムまたはその水和物 $YCl_3 \cdot nH_2O$ 、塩化ジルコニウムまたはその水和物 $ZrCl_4 \cdot nH_2O$ 、および塩化ストロンチウムまたはその水和物 $SrCl_2 \cdot nH_2O$ よりなる群から選ばれた少なくとも1種のハロゲン化合物またはその水和物が挙げられる。前記ハロゲン化合物は、1種のハロゲン化合物だけでなく、2種以上のハロゲン化合物の混合物であっても良い。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施の形態により、詳細に説明する。フィルドスクッテルダイト構造を有する $CoSb_3$ 化合物を以下の手順で作製した。原料としてコバルトCo粉末(99.99%)、アンチモンSb粉末(99.9999%)、塩化セリウム水和物 $CeCl_3 \cdot nH_2O$ (99.99%)を $CeCo_4Sb_{12}$ の組成比 $Ce:Co:Sb=1:4:12$ となるように秤量した。また、塩化物は通常、大気中の水分を吸湿するため水和物となる。その吸湿量が分からないと秤量する際に問題となるため、原料には最初から水和物(nH_2O)を使用することとし、本実施例では $n=7$ の塩化物を用いた。

【0016】その粉末原料が均一に分散するように混合した後、一軸プレスにて150~200kg/cm²の力で加圧成形した。該作成したペレットは15mm×5φmm程度の大きさであった。図1に固相反応に使用した高温雰囲気炉を示す。まず、2重のカーボンの容器9の中に成形したペレットを入れ炉本体10内に放置した。2重の容器には1カ所だけ小さな穴が開けられており、容器内部も排気されるようにした。また、内側の容器内に入らない程度のカーボンの粉末を外側の容器に入れてある。炉本体10は、真空中に排気することができ、還元雰囲気ガスを置換・任意の流量で流し続けることが可能になっている。

【0017】炉内は、バルブ3、4、5を締め、バルブ2を開け、真空ポンプ1で排気し、10~2Pa程度の真空中に排気した。その後、バルブ2を締め、バルブ5、3、4を開け、流量調節器7を使用して流量を調整しながら、ポンペ6から、還元雰囲気ガス H_2+Ar を炉内に常圧まで導入した。この炉内を真空中にした後、還元ガスを導入する動作を数回繰り返した。次に、バルブ3、4、5を締め、バルブ2を開け、真空ポンプ1で排気した後、バルブ2を締め、バルブ5、3、4を開いて、流

量調節器 7 の流量を調整しながら、ポンペ 6 から、還元雰囲気ガス $H_2 + Ar$ を炉内に常圧まで導入し、バルブ 4 を開き、除外装置 8 を通してガスを流した。このとき流量調節器 7 により、数 ccm の流量になるようにした。炉内に設けられた温度センサー 11 により炉内の温度をモニターしながら、ヒーター出力を制御し炉内の温度を $650^\circ C$ となるようにした。炉内が $650^\circ C$ になるまでの昇温時間は 2 時間、固相反応時間は 24 時間とした。昇温時間を 2 時間、設定することで塩化物に吸湿されている水和物 (nH_2O) が蒸発し、還元ガス雰囲気によって炉外に運ばれるようにした。

【0018】材料の酸化の問題は、以下のようにして解決した。まず、炉内の排気と還元雰囲気ガス $H_2 + Ar$ の充填を繰り返すことで炉内の酸素分圧を減少させた。その後、還元雰囲気ガス $H_2 + Ar$ を流し続けることにより、炉内の酸素分圧を減少させた状態に維持した。また、それでも残留している酸素は、カーボン容器 9 表面と外側の容器に入れたカーボンブラック粉末と反応させることにより、反応させようとする材料そのものの酸化を防いだ。なお、固相反応の方法は、上記の方法に限らず材料の酸化を防いだ方法であればよい。

【0019】固相反応中、塩化セリウム水和物中の塩素 Cl は、還元雰囲気ガス中の水素 H_2 により、塩化水素 HCl として、また、水 H_2O は水蒸気となって主に排気される。

【0020】反応させた粉末を粉碎後、X 線回折により評価した。X 線回折から外挿法により格子定数を見積ると図 2 に示すように、作製した $CeCo_4Sb_{12}$ は Ce が格子の中に入り込むことによって $CoSb_3$ より格子定数が広がっている。また、回折強度のパターンから、 Ce がスクッテルダイト構造の中に入っているフィルドスクッテルダイト構造であること、また他相は確認されず $CeCo_4Sb_{12}$ 単相材料であることを確認した。

【0021】こうして固相反応にて得られたフィルドスクッテルダイト化合物粉末を、さらに平均粒径 $40\mu m$ 以下になるように微粉碎し、原料として放電プラズマ焼結機（住友石炭鉱業社製 SPS1050）を用いて焼結体を作成した（以下、放電プラズマ焼結を SPS とする）。SPS の焼結条件は、焼結時の圧力 $20MPa$ 、

焼結温度 $640^\circ C$ 、焼結時間 5 分に設定した。

【0022】焼結体の密度は、 $6.81g/cm^3$ であった。固相反応させた粉末同様、作製した焼結体は X 線回折法により、回折パターンからフィルドスクッテルダイト構造であることを確認した。なお、焼結体の作製方法は、放電プラズマ焼結に限らず、HIP 法、ホットプレス法などでもよい。

【0023】上記の方法で作製した $CeCo_4Sb_{12}$ 焼結体と同様な作製方法で作製した $CoSb_3$ の焼結体の電気伝導度、熱伝導率を測定し比較した結果を図 3、

図 4 に示す。電気伝導度は、 $CoSb_3$ と Ce を充填した $CeCo_4Sb_{12}$ を比較すると、ほぼ同程度であり、むしろ低温度側では $CeCo_4Sb_{12}$ の電気伝導度の方が高かった。

【0024】室温から $700K$ の温度範囲において、 Ce を充填した $CeCo_4Sb_{12}$ は $CoSb_3$ と比べて熱伝導率が 4 割減少した。電気伝導度が同程度にもかかわらず、熱伝導率が低減できたことは、熱電材料としては非常に好ましい結果となった。また、今回作製した焼結体は、ゼーベック係数を測定すると、従来報告されている $CeCo_4Sb_{12}$ と同等の熱電特性を有することが確認された。

【0025】したがって、塩化セリウム水和物 $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ から $CoSb_3$ に Ce を充填することにより、 $CoSb_3$ と同等以上の熱電性能を有する $CeCo_4Sb_{12}$ 材料の合成が可能なが示され、さらに従来の方法とは異なり、原材料が安価で、作成方法がが簡便な材料の合成が可能なが示された。

【0026】また、塩化ランタン水和物 $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ 、塩化バリウム水和物 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 、塩化イットリウム水和物 $YCl_3 \cdot 6H_2O$ 、塩化ジルコニウム $ZrCl_4$ および塩化ストロンチウム水和物 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ を原材料として使用して、前記と同様の方法で熱電変換材料を作成した。各々作成した材料の熱電特性を評価したところ、塩化セリウム水和物 $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ から作成した熱電変換材料と同等の特性を示した。さらに本実施例では、 $CoSb_3$ 化合物を用いたが、 Co を Fe 、 Ni などに置換したスクッテルダイト型結晶構造を持つ $CoSb_3$ 基化合物 ($Co_xFe_{1-x}Sb_3$ 、 $Co_xNi_{1-x}Sb_3$ 、 $Fe_xNi_{1-x}Sb_3$ など) においても、置換材料である Fe 、 Ni などは、粉末原料を用いて同様な方法で作成することができる。

【0027】

【効果】1. 請求項 1～3

安価な原材料を使用することで低コストで、かつ熱伝導率を低減した優れた熱電性能を示すスクッテルダイト型結晶構造を持つ $CoSb_3$ 基化合物の空格子に元素を充填したフィルドスクッテルダイト構造を有する $CoSb_3$ 基化合物が提供された。

2. 請求項 4～6

前記請求項 1～3 の熱電変換材料の製造方法が提供された。

3. 請求項 7

前記請求項 1～3 のフィルドスクッテルダイト構造を有する $CoSb_3$ 基化合物を含有する熱電変換材料が提供された。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施の形態で使用する固相反応に使用した高温雰囲気炉を示す図である。

【図2】外挿法により見積った格子定数を示すグラフである。

【図3】 CoSb_3 と $\text{CeCo}_4\text{Sb}_{12}$ の電気伝導度を示すグラフである。

【図4】 CoSb_3 と $\text{CeCo}_4\text{Sb}_{12}$ の熱伝導率を示すグラフである。

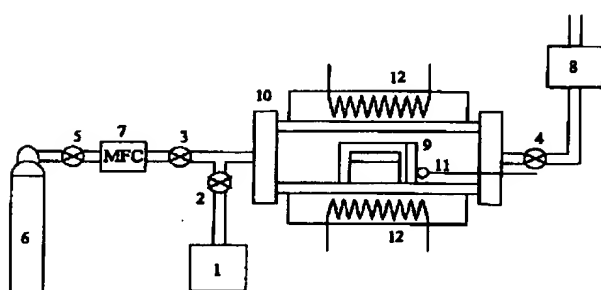
【符号の説明】

- 1 真空ポンプ
2 バルブ
3 バルブ

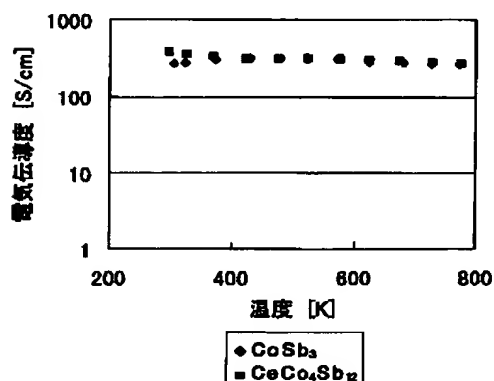
- * 4 バルブ
5 バルブ
6 ボンベ
7 流量調節器
8 除外装置
9 2重のカーボンの容器
10 炉本体
11 温度センサー
12 ヒーター

* 10

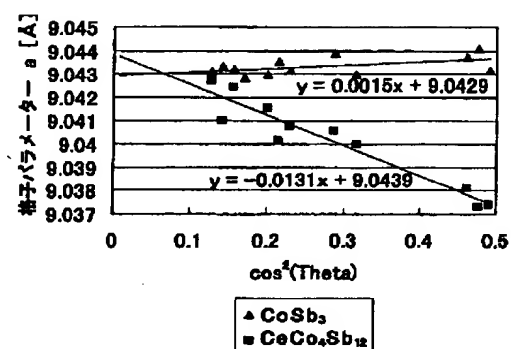
【図1】



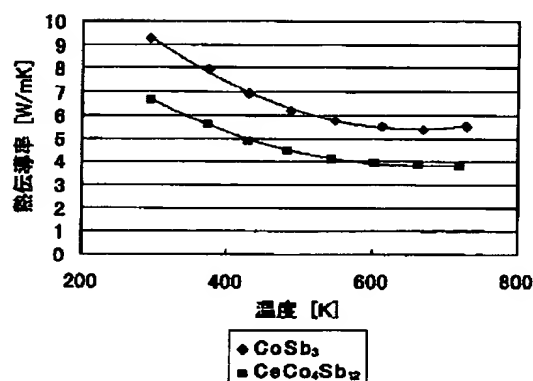
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 陳 立東

宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号
東北大学金属材料研究所内

※Fターム(参考) 4G048 AA01 AA05 AB01 AC04 AD06
AE05 AE06

※